

一种水中无机盐析出速度的检测方法及检测系统、电子设备、存储介质技术领域

本发明涉及水处理技术领域，尤其涉及一种水中无机盐析出速度的检测方法及检测系统、电子设备、存储介质。

背景技术

水垢被定义为在表面形成的一层不希望的坚硬的盐；这些表面可以是换热器、输水管或容器、岩石的孔、膜及膜孔的表面；过度的水垢，将引起换热效率下降、输送压力及能耗增加、油田开采效率下降及油田相关设施的损坏、反渗透膜效率下降及设施的损坏；控制水垢主要采用的化学方法有调节这些形成垢的无机盐的过饱和度、添加抑制无机盐析出的阻垢剂等；控制水垢用的最多的机制是控制这些盐的结晶反应，即控制这些盐从水中析出的量及速度。在通过水质参数及应用条件（例如温度）结合无机盐溶度积常数判断主要水垢类型和计算过饱和度并设计调节目标无机盐结晶反应特性的方案后，需要对方案在实验室进行验证，并继而实际应用；实验室验证和实际应用中的一个主要内容为检测目标无机盐从水中析出的量和速度，以下将实验室检测目标无机盐从水中析出的量和速度的过程称为过程 1，将现场应用中检测无机盐从水中析出的量和速度的过程称为过程 2。

过程 1 中的现有技术有静态阻垢法，如 GB/T16632-2008 水处理剂阻垢性能的测定中公开的碳酸钙沉积法；HG/T2024-2009 水处理剂阻垢性能的测定中公开的鼓泡法；HG/T4541-2013 水处理剂阻垢性能的测定中公开的极限碳酸盐法，V. Tantayakom et al., Scale inhibition study by turbidity measurement, Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 57 - 65. 中公开的浊度法，以及电导法、临界 pH 法、pH 位移法、动态模拟评定法等。上述方法都是在一定过饱和度的试液中，以试液的一些化学或物理变化，来表征无机盐从水中析出的量或析出开始产生的临界点。静态阻垢和鼓泡法用成垢无机盐离子浓度变化计算阻垢率（析出抑制率）；极限碳酸盐法在试验中连续提高过饱和度并定期测定相关离子的浓度，当检测到成垢无机盐离子浓度下降时，认为这是无机盐从水中析出的临界点，对于碳酸钙垢，此时的总碱度和钙离子浓度之和（均以碳酸钙计）被定义为极限碳酸盐值；电导法、临界 pH 法、浊度法分别测得电导、pH、浊度的突跃点，计算

突跃点时的过饱和度，并以此为据计算阻垢率（析出抑制率），极限碳酸盐，临界过饱和比率，临界过饱和值。

过程 2 中的现有技术有通过水中不易析出的离子例如钾离子、钠离子、氯离子与可能析出离子的比值也有试图通过水量及水中离子浓度的质量平衡计算难溶盐的析出量和速度；在水中按一定比例添加两种荧光物质，其中一种荧光物质合成在阻垢剂上，另一种荧光被认为在水中不会消耗，通过监测两种荧光的差值，反映阻垢剂的消耗，并认为难溶盐的析出会消耗阻垢剂，从而间接反映难溶盐的析出量和速度，以下简称 3D TRASAR™法；监测换热器法等。理论上，通过测定恒温一定时间后水样中目标无机离子的浓度变化，可以计算这些无机物从水中析出的速度。由于在实际应用环境下必须控制的析出速度很低并且现有技术中对这些离子的浓度分析的精度和准确度有限，无法用这种方法达到目的。

动态模拟试验法中的毛细管法通过检测恒温恒压下测试液体在毛细管两段的压差变化，反应无机盐析出后在毛细管上吸附的程度。该方法需要严格控制毛细管流量，因而采用了精度很高的但对水中悬浮物容忍度很低的恒流泵。从而限制了其在现场的实际应用。

发明内容

本发明的目的是对含有无机碳甲基橙碱度的水中那些析出后会引引起碱度变化的难溶无机盐提供了一种人工干预少，检测下限低、精度高的析出量和析出速度的检测方法及其检测系统、电子设备、存储介质。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案是提供一种水中无机盐析出速度的检测方法，包括如下步骤：S1：获取待测水中析出无机盐的种类，待测水中无机碳甲基橙碱度（Cmaik）、pH 值、总溶解无机碳（DIC）三者之一，总溶解固体含量（TDS），目标无机盐贡献非无机碳甲基橙碱度的元素及其含量；S2：在密闭恒温恒压环境下连续检测待测水中二氧化碳浓度（CO_{2w}）或与其平衡的气相二氧化碳浓度（PCO₂）随时间的变化值；S3：根据步骤 S1 和步骤 S2 获取的数据获得目标无机盐的析出量；S4：根据步骤 S3 获取的析出量及 S2 中的时间获得目标无机盐的析出速度。

优选地，所述步骤 S1 中根据如下公式计算水中无机碳甲基橙碱度（Cmaik）、pH 值、总溶解无机碳（DIC）三者中的其它两者，

$$DIC = CO_{2w} \times (1 + k'_1 / (H^+) + k'_1 \times k'_2 / (H^+)^2), \quad \text{---- (1)}$$

$$Cmaik = 50000 \times CO_{2w} \times (k'_1 / (H^+) + 2k'_1 \times k'_2 / (H^+)^2), \quad \text{---- (2)}$$

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad \text{--- (3)}$$

式中 DIC 为水中总溶解无机碳浓度 (mol/L), CO_{2w} 为待测水中的二氧化碳浓度 (mol/L), Cmaik 为水中无机碳甲基橙碱度 (mg/L, 以碳酸钙计), H^+ 为待测水中的氢离子浓度 (mol/L), $k'1$ 为碳酸的第一级离解常数, $k'2$ 为碳酸的第二级离解常数。

优选地, 所述目标无机盐为碳酸钙, 且待测水中未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 所述步骤 S3 包括如下步骤:

S311: 已知 t_0 时的 $\text{Cmaik}(t_0)$, $\text{CO}_{2w}(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$;

S312: 已知 t_1 时的 $\text{CO}_{2w}(t_1)$, 根据公式 (5) 计算 t_1 时的 $\text{H}^+(t_1)$, 根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $\text{Cmaik}(t_1)$, 根据公式 (4) 计算 t_1 时的 $\text{DIC}(t_1)$,

$$(\text{DIC}(t_0) - \text{DIC}(t_1)) \times 100 \times 1000 = (\text{Cmaik}(t_0) - \text{Cmaik}(t_1)) \quad \text{--- (4)}$$

$$2 \times \text{CO}_{2w}(t_0) - 2 \times \text{CO}_{2w}(t_1) = \text{CO}_{2w}(t_1) \times k'1 / \text{H}^+(t_1) - \text{CO}_2(t_0) \times k'1 / \text{H}^+(t_0) \quad \text{--- (5)}$$

S313: 根据公式 (6) 计算碳酸钙析出量

$$\text{CaCO}_3(s) \text{ (mg/L)} = (\text{DIC}(t_0) - \text{DIC}(t_1)) \times 10^5 \quad \text{--- (6)}。$$

优选地, 所述析出无机盐为磷酸钙, 且待测水中除了含有正磷酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外, 未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 所述步骤 S3 包括如下步骤:

S321: 已知 t_0 时的 $\text{Cmaik}(t_0)$, $\text{CO}_{2w}(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$;

S322: 已知 t_1 时的 $\text{CO}_{2w}(t_1)$, 根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $\text{DIC}(t_1)$ 和 $\text{H}^+(t_1)$, 根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $\text{Cmaik}(t_1)$;

$$\text{DIC}(t_0) = \text{DIC}(t_1) = \text{CO}_{2w}(t_1) \times (1 + k'1 / \text{H}^+(t_1) + k'1k'2 / (\text{H}^+(t_1))^2) \quad \text{--- (7)}$$

S323: 已知 t_0 时的 $\text{Tp}(t_0)$, 根据公式 (9) 求得 $\text{DIP}(t_0)$, 根据公式 (10) - (12) 计算 $\text{Pmaik}(t_0)$, 根据公式 (8) - (12) 计算 $\text{DIP}(t_1)$, 根据公式 (14) 计算磷酸钙析出量;

$$(\text{DIP}(t_0) - \text{DIP}(t_1)) / 2 \times 2 \times 50 \times 1000 = \text{Cmaik}(t_0) + \text{Pmaik}(t_0) - \text{Cmaik}(t_1) - \text{Pmaik}(t_1) \quad \text{--- (8)}$$

$$\text{DIP} = \text{Tp} / 95 / 1000 \quad \text{--- (9)}$$

$$\text{Pmaik} = (\text{PO}_4^{3-}) \times 2 \times 50000 + (\text{HPO}_4^{2-}) \times 1 \times 50000 \quad \text{--- (10)}$$

$$(\text{PO}_4^{3-}) = \text{Tp} / 95 / 1000 \times k_{p1} \times k_{p2} \times k_{p3} / ((\text{H}^+)^3 + (\text{H}^+)^2 \times k_{p1} + (\text{H}^+) \times k_{p1} \times k_{p2} + k_{p1} \times k_{p2} \times k_{p3}) \quad \text{--- (11)}$$

$$(\text{HPO}_4^{2-}) = (\text{PO}_4^{3-}) \times (\text{H}^+) / k_{p3} \quad \text{--- (12)}$$

$$\text{磷酸钙析出量 } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s) = (\text{DIP}(t_0) - \text{DIP}(t_1)) / 2 \times 310 \times 1000 \quad \text{--- (14)}$$

其中 P_{malk} 为无机磷甲基橙碱度 (mg/L 以碳酸钙计), DIP 为总溶解无机磷浓度 (mol/L), T_p 为总溶解无机磷浓度 (mg/L, 以 PO_4^{3-} 计); k_{p1} 为磷酸的一级电离常数, k_{p2} 为磷酸的二级电离常数, k_{p3} 为磷酸的三级电离常数取值。

优选地, 所述目标无机盐为硅酸镁, 且待测水中除了含有硅酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外, 未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 所述步骤 S3 包括如下步骤:

S331: 已知 t_0 时的 $C_{\text{malk}}(t_0)$, $\text{CO}_2(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$;

S332: 已知 t_1 时的 $\text{CO}_2(t_1)$, 根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $\text{DIC}(t_1)$ 和 $\text{H}^+(t_1)$, 根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $C_{\text{malk}}(t_1)$,

$$\text{DIC}(t_0) = \text{DIC}(t_1) = \text{CO}_2(t_1) \times (1 + k'1/\text{H}^+(t_1) + k'1k'2/(\text{H}^+(t_1))^2) \quad \text{--- (7)}$$

S333: 已知 t_0 时的 $T_{\text{si}}(t_0)$, 根据公式 (16) 求得 $\text{DISi}(t_0)$, 根据公式 (17) 和 (18) 计算 $\text{Simalk}(t_0)$, 根据公式 (15) - (18), 计算得 $\text{DISi}(t_1)$, 根据公式 (19) 硅酸镁析出量;

$$(\text{DISi}(t_0) - \text{DISi}(t_1)) \times 2 \times 50 \times 1000 = C_{\text{malk}}(t_0) + \text{Simalk}(t_0) - C_{\text{malk}}(t_1) - \text{Simalk}(t_1) \quad \text{--- (15)}$$

$$\text{DISi} = T_{\text{si}}/60/1000 \quad \text{--- (16)}$$

$$\text{Simalk} = 50000 \times (\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-) \quad \text{--- (17)}$$

$$(\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-) = \text{DISi}/(1 + \text{H}^+/\text{K}_{\text{si}}) \quad \text{--- (18)}$$

$$\text{硅酸镁析出量 } \text{MgSiO}_3(\text{s}) (\text{mg/L}) = (\text{DISi}(t_0) - \text{DISi}(t_1)) \times 2 \times 50 \times 1000 \quad \text{--- (19)}$$

其中 DISi 为总溶解无机硅含量 (mol/L), T_{si} 为总溶解无机硅含量 (mg/L, 以 SiO_2 计), Simalk 为无机硅甲基橙碱度 (mg/L, 以碳酸钙计), K_{si} 为硅酸的离解常数。

优选地, 所述目标无机盐为胶体硅, 且待测水中除了含有硅酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外, 未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 所述步骤 S3 包括如下步骤:

S341: 已知 t_0 时的 $C_{\text{malk}}(t_0)$, $\text{CO}_2(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$;

S342: 已知 t_1 时的 $\text{CO}_2(t_1)$ 和 $C_{\text{malk}}(t_1)$, 根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $\text{DIC}(t_1)$ 和 $\text{H}^+(t_1)$, 根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $C_{\text{malk}}(t_1)$;

$$\text{DIC}(t_0) = \text{DIC}(t_1) = \text{CO}_2(t_1) \times (1 + k'1/\text{H}^+(t_1) + k'1k'2/(\text{H}^+(t_1))^2) \quad \text{--- (7)}$$

S343: 已知 t_0 时的 $T_{\text{si}}(t_0)$, 根据公式 (16) 求得 $\text{DISi}(t_0)$, 根据公式 (17)

和 (18) 计算 $\text{Simalk}(t_0)$, 根据公式 (16) - (18) 和 (20), 计算得到 $\text{DISi}(t_1)$, 根据公式 (21) 计算胶体硅析出量,

$$(\text{DISi}(t_0) - \text{DISi}(t_1)) \times 1 \times 50 \times 1000 = -(\text{Cmalk}(t_0) + \text{Simalk}(t_0)) + (\text{Cmalk}(t_1) + \text{Simalk}(t_1)) \quad (20)$$

$$\text{DISi} = \text{Tsi} / 60 / 1000 \quad (16)$$

$$\text{Simalk} = 50000 \times (\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-) = 50000 \times \text{DISi} / (1 + \text{H}^+ / \text{Ksi}) \quad (17)$$

$$(\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-) = \text{DISi} / (1 + \text{H}^+ / \text{Ksi}) \quad (18)$$

$$\text{胶体硅析出量 SiO}_2(\text{s}) (\text{mg/L}) = (\text{DISi}(t_0) - \text{DISi}(t_1)) \times 1 \times 60 \times 1000 \quad (21)$$

优选地, 所述步骤 S2 包括: 在密闭检测器中检测二氧化碳气体浓度 PCO_2 , 所述密闭检测器的回路中设置有气体循环泵及气相二氧化碳检测器, 检测期间, 连续记录二氧化碳气体浓度 PCO_2 ; 再将二氧化碳气体浓度 PCO_2 根据亨利定律换算成水中的二氧化碳浓度 CO_{2w} , $\text{CO}_{2w} = \text{Kh} \times \text{PCO}_2$, Kh 为二氧化碳的亨利常数。

为实现上述目的, 本发明还提供了一种电子设备, 包括: 处理器; 存储器, 以及存储在所述存储器中并可在所述处理器上运行的计算机程序, 当所述处理器执行所述计算机程序时, 实现上述的水中无机盐析出速度的检测方法。

为实现上述目的, 本发明还提供了一种计算机可读存储介质, 所述存储介质存储有计算机程序, 当所述计算机程序被处理器执行时, 实现上述的水中无机盐析出速度的检测方法。

为实现上述目的, 本发明还提供了一种水中无机盐析出速度的检测系统, 包括检测二氧化碳浓度的密闭检测器和上述的电子设备, 所述电子设备还包括输入输出模块, 所述密闭检测器的输出端和所述电子设备的输入输出模块信号连接。

进一步地, 所述密闭检测器包括测试容器、二氧化碳检测器、第一恒温加热单元和气体循环泵, 所述测试容器内放置待测水, 所述二氧化碳检测器的入口与所述测试容器连通, 所述二氧化碳检测器的出口通过所述气体循环泵与所述测试容器连通, 形成供二氧化碳循环流通的管道回路, 所述第一恒温加热单元设置在所述测试容器上, 控制测试水温度在恒温状态。

本发明对比现有技术有如下的有益效果: 本发明提供的水中无机盐析出速度的检测方法、检测系统、电子设备、存储介质, 所述检测方法是在前期水质分析确认析出无机盐的种类并已知水中无机碳甲基橙碱度、pH、总溶解无机碳三者之一, 水的总溶解固体含量, 目标无机盐贡献非无机碳甲基橙碱度的元素及其含量的情况下, 通过检测密闭恒温恒压环境下水中二氧化碳浓度或与其平衡的气相二氧化碳浓度随

时间的变化，计算目标无机盐的水中析出速度，本发明提供的检测方法可以通过计算机程序进行自动处理和计算，本发明在实验室检测目标无机盐的水中析出速度及验证析出速度调节方案时能提高方案评估的效率，极大地提高检测精度，降低人工付出。同样，本发明应用在现场检测目标无机盐的水中析出速度及析出速度调节方案的优化中，提供了一种检测下限低，人工介入少，检测时间短的无机盐水中析出速度检测系统，为现场无机盐析出速度自动优化调节提供了极佳的工具。本发明在水处理智能化中的潜力巨大，包括但不限于在以下领域的应用：循环冷却水、地表水、地热水及生活饮用水、反渗透水系统中的浓水、热法海水淡化中的浓水、具有胶体二氧化硅及硅酸镁沉积倾向的水、卤水真空制盐工艺中的结垢检测及调节、油气开采中相关水系统的结垢检测及调节等。

附图说明

图1为本发明实施例提供的水中无机盐析出速度的检测流程示意图；

图2本发明实施例提供的二氧化碳浓度检测器的结构示意图；

图3为本发明实施例提供的水中无机盐析出速度检测系统的原理框图；

图4a和图4b为实施例碳酸钙析出速率测定中 PCO_2 随时间变化的统计图；

图5为由本发明实施例和传统的碱度滴定法计算得到的碳酸钙析出速率的对比示意图；

图6a为现场水及补加阻垢剂后的现场水在不同测试温度下的 PCO_2 记录。图6b为 $25^{\circ}C$ 测定的后0.5小时的 PCO_2 线性回归，图6c为 $55^{\circ}C$ 和 $75^{\circ}C$ 的后0.5小时的 PCO_2 线性回归；

图7为现场水按类型1碳酸钙析出速率计算的结果统计图。

图2中：

1-测试容器，10-管道，11-夹套，12-保温层，13-夹套进水阀，14-测试杯进水阀，15-夹套出水阀，16-测试杯出水阀，17-连接孔，2-气体恒温冷却单元，21-第一温度传感器，22-制冷片，23-第一控制器，3-第二恒温加热单元，31-第二温度传感器，32-加热丝，33-第二控制器，4-二氧化碳检测器，41-检测腔体，42-二氧化碳传感器，43-显示转换器，5-气相压力平衡袋，6-气体循环泵，7-气体分布器，8-待测水，9-第一恒温加热单元，91-加热器，92-第三温度传感器，93-第三控制器。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步的描述。

图1为本发明实施例提供的水中无机盐析出速度的检测流程示意图。

请参见图1，本实施例提供的水中无机盐析出速度的检测方法，包括如下步骤：

S1：获取待测水中析出无机盐的种类，待测水中无机碳甲基橙碱度（Cmalk）、pH值、总溶解无机碳（DIC）三者之一，待测水的总溶解固体含量（可由水的电导率换算），目标无机盐贡献非无机碳甲基橙碱度的元素及其含量；

水的碱度是指水中所含能与强酸定量作用的物质总量。甲基橙碱度是水中所含的能被强酸定量中和到甲基橙指示剂由橘黄色变成橘红色（溶液 pH4.4 到 4.5）时强酸所消耗的总量(120)。根据水质不同，水中甲基橙碱度的来源不同。

含无机碳甲基橙碱度的水是指含有二氧化碳，碳酸氢根，碳酸根的水。在含无机碳甲基橙碱度的水中，无机碳的三种存在形式和水中的氢离子浓度（H⁺）、无机碳甲基橙碱度（Cmalk）的关系已有成熟的研究和定量化的关系式。以下简要描述：

$$DIC = CO_{2w} \times (1 + k'1 / (H^+) + k'1 \times k'2 / (H^+)^2), \quad \text{---- (1)}$$

$$Cmalk = 50000 \times CO_{2w} \times (k'1 / (H^+) + 2 \times k'1 \times k'2 / (H^+)^2) \quad \text{---- (2)}$$

$$pH = -\log (H^+) \quad \text{---- (3)}$$

式中 CO_{2w} 为待测水中的二氧化碳浓度，H⁺为待测水中的氢离子浓度、其负对数为溶液的 pH，k'1 为经温度和水的离子强度修正后的碳酸的第一级离解常数，k'2 为经温度和水的离子强度修正后的碳酸的第二级离解常数，k'1, k'2 可以根据被测水的水质特点、水温及水的固体含量，在现有资料和数据中选择或计算。由以上公式（1）、（2）、（3）可见，在 DIC、Cmalk、pH、CO_{2w} 的四者中，知道四者中的任意两者，就可知道另二者；在一个密闭的恒定温度和压力的检测系统中，如已知水的初始 DIC、Cmalk、pH 三者之一，然后测得 CO_{2w}，即可计算得到前三者中的未知两者。

在一定的条件下，水中会产生不同种类的无机盐析出和溶解。存在很多现有知识和计算软件对目标水中可能的沉积物种类和热力学倾向进行判断和计算。本发明将无机盐析出后是否改变水中总甲基橙碱度（Tmalk）和总溶解无机碳（DIC）分成 3 类。类型 1 是两者均改变，类型 2 是仅改变 Tmalk，类型 3 是两者均不变。表 1 列出了根据这种分类原则对常见无机垢的分类结果及析出后水中组分的定量变化关系。由表 1 可见，碳酸钙析出后降低水的 Cmalk 和 DIC，不改变总溶解无机磷（DIP）和

总溶解无机硅 (DISi); 硫酸钙析出后不改变 Tmalk 和 DIC, DIP, DISi; 磷酸钙析出后降低水的 Pmalk 和 DIP 但不改变 DIC; 硅酸镁析出后降低水的 Simalk 但不改变 DIC; 胶体硅为硅酸的自身聚合物, 每一个硅酸分子聚合后产生一个氢氧根提高了水的碱度但不改变 DIC。概括而言, 当水中产生类型 1 或类型 2 垢时, 水中的 Tmalk 将产生变化, 改变了碳酸盐体系的平衡, 引起 pH 和 CO_{2w} 的变化。根据 CO_{2w} 的变化值, 结合类型 1 垢、类型 2 垢析出的量与 Tmalk、DIC、DIP、DISi 的定量关系, 即可计算出相应无机盐析出的量。

表 1 常见难溶无机盐析出后水中组分的定量变化

名称	化学式	分子 量	甲基橙碱度的变化					元素的变化			类型
			Tmalk*	Cmalk	Pmalk	Simalk	OHmalk	DIC	DIP	DISi	
			(mg as CaCO ₃ / mmol 盐析出)					mmol/mmol 盐析出			
碳酸钙	CaCO ₃	100	-100	-100	0	0	0	-1	0	0	1
硫酸钙	CaSO ₄	136	0	0	0	0	0	0	0	0	3
磷酸钙	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310	-200	0	-200	0	0	0	-2	0	2
硅酸镁	MgSiO ₃	100	-100	0	0	-100	0	0	0	-1	2
胶体硅	SiO ₂	60	50	0	0	0	50	0	0	-1	2

$$*Tmalk=Cmalk+Pmalk+Simalk+OHmalk$$

S2: 在密闭恒温恒压环境下检测待测水中二氧化碳浓度 CO_{2w} 或与其平衡的气相二氧化碳浓度 PCO₂ 随时间的变化值;

二氧化碳浓度的检测, 可以直接检测水中的浓度 CO_{2w}, 也可以检测与水平衡的气相空间的浓度 PCO₂, 再根据二氧化碳亨利常数 Kh 计算水中的二氧化碳浓度 CO_{2w}, 即由 PCO₂×Kh 计算得到。

请参见图 2, 在一具体实施例中, 建立一个总容积 500ml 具有恒温加热和冷却的密闭检测器来检测与待测水 8 平衡的气相二氧化碳浓度。所述密闭检测器回路中设置有气体循环泵 6 及二氧化碳检测器 4。检测期间, 连续记录气相二氧化碳浓度。具体地, 密闭检测器包括测试容器 1、二氧化碳检测器 4、第一恒温加热单元 3 和气体循环泵 6, 测试容器 1 内放置待测水 8, 二氧化碳检测器 4 的入口与测试容器 1 连通, 二氧化碳检测器 4 的出口通过气体循环泵 6 与测试容器 1 连通, 形成供二氧化碳循环流通的管道回路, 第一恒温加热单元 9 设置在测试容器 1 上, 控制测试水温度在恒温状态。

在一具体实施方式中, 测试容器 1 可以为内涂特氟龙涂料的直径为 65mm 高为 150mm 的测试杯, 测试杯上设置测试杯进水阀 14 和测试杯出水阀 16, 带有夹套 11, 夹套 11 包设在测试容器 1 外, 夹套 11 的外侧设置保温层 12, 夹套 11 上设置夹套进水阀 13 和夹套出水阀 15; 测试容器 1 顶盖处开有一连接孔 17, 连接孔 17 处连接管道 10, 本实施例中, 管道 10 为一根外径 16 毫米内径 9 毫米的 304 不锈钢管, 测

试容器 1 和二氧化碳检测器 4 之间的管道外依次设置气体恒温冷却单元 2 和第二恒温加热单元 3, 气体恒温冷却单元 2 包括第一温度传感器 21、制冷片 22 和第一控制器 23, 制冷片 22 包裹在管道外, 制冷片 22 的冷却面通过金属锡与不锈钢外管紧密连接, 第一温度传感器 21 设置在制冷片 22 和管道之间, 即第一温度传感器 21 置于金属锡与不锈钢外管之间, 第一控制器 23 (PID 控制) 与第一温度传感器 21 和制冷片 22 电气连接, 控制金属锡和不锈钢管中的温度在第一预定值, 所述第一预定值可以为 $5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 本实施例中该冷却段的不锈钢管长度 40 毫米。第二恒温加热单元 3 包括加热丝 32、第二温度传感器 31 和第二控制器 33, 加热丝 32 绕制在不锈钢管外, 本实施例中, 加热丝 32 由外径 1.2mm 每米电阻为 10 欧姆的特氟龙低压加热丝 2 根并联绕制 20 圈, 在不锈钢管上形成总长度 48 毫米的加热段。第二温度传感器 31 置于不锈钢外管壁和加热丝 32 之间, 第二控制器 33 (PID 控制) 与加热丝 32、第二温度传感器 31 电气连接, 控制管道温度在第二预定值, 第二预定值大于第一预定值。本实施例中, 第二控制器 33 控制不锈钢外管壁的温度为 $55 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。气体恒温冷却单元 2 和第二恒温加热单元 3 设立的目的, 是满足本试验中所选二氧化碳传感器 41 (SenseAir S8/004-0-0053, 瑞典 SenseAir 生产) 对检测气体中湿度的要求。通过设立气体恒温冷却单元 2 和第二恒温加热单元 3, 对检测的气体先冷却, 后加热, 达到降低检测气体中湿度的目的。在其它实施例中, 选择湿度适应能力高的二氧化碳传感器 41, 气体恒温冷却单元 2 和第二恒温加热单元 3 可以省略。

检测气体在经过气体恒温冷却单元 2 和第二恒温加热单元 3 降低湿度后, 进入二氧化碳检测器 4, 二氧化碳检测器 4 包括检测腔体 41、二氧化碳传感器 42 和显示转换器 43, 本实施例中检测腔体 41 为 316 不锈钢圆筒体, 内径 25 毫米, 高度 45 毫米, 检测腔体 41 筒体底部与管道 10 的上部连接, 检测腔体 41 的顶部通过直径为 3mm 的 316 不锈钢毛细管和气相压力平衡袋 5 相连。检测腔体 41 内置有二氧化碳传感器 42, 二氧化碳传感器 42 与显示转换器 43 连接, 并由显示转换器 43 每分钟检测和记录一次二氧化碳浓度。气相压力平衡袋 5 为长和宽分别为 100 毫米和 80 毫米的内覆聚四氟乙烯膜的铝箔气袋。气相压力平衡袋 5 的两个端口中的一个端口与检测腔体 41 连接, 另一个端口连接到毛细管后与气体循环泵 6 相连, 气体循环泵 6 的出口经过直径为 3mm 的 316 毛细管连入检测容器 1 中并通过气体分布器 7 将气体通入检测水中, 气体循环流量 $60 \pm 20\text{ml/min}$ 。第一恒温加热单元 9 用于加热并恒温测试水, 包括加热器 91、第三温度传感器 92 和第三控制器 93, 加热器 91 设置在检测容器 1 的底部外, 第三温度传感器 92 设置在检测容器 1 内, 第三控制器 93 分别与第三温度传感器 92、加热器 91 电气连接, 控制所述待测水 8 温度在第三预设温度。

当测试温度高于 25 摄氏度时, 采用第一恒温单元 9 对测试水加热和恒温。当测试温度等于或小于 25° C 时, 通过测试杯夹套 11 由外部恒温水维持测试水温度。根据测量, 整个测试系统的体积在 25° C 时为 500ml。由系统温度控制的前期测量数据统计, 测试水的温度在试验开始后的 20-25 分钟能稳定到设定值。恒温时的温度偏差 $\pm 0.5^{\circ} \text{C}$ 。

S3: 根据步骤 S1 和步骤 S2 获取的数据获得目标无机盐的析出量;

在第一实施例中, 所述目标无机盐为碳酸钙, 且待测水中未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 具体包括如下步骤:

S311: 已知 t_0 时的 $\text{Cmal}k(t_0)$, $\text{CO}_2\text{w}(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$;

S312: 已由 S311 获得 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$, 已知 t_1 时的 $\text{CO}_2\text{w}(t_1)$, 根据公式 (5) 计算 t_1 时的 $\text{H}^+(t_1)$, 继而根据公式 (1) 计算 $\text{DIC}(t_1)$, 由公式 (2) 计算 $\text{Cmal}k(t_1)$,

公式 (5) 的演算过程如下: 碳酸钙的析出降低了水中的总溶解无机碳且所包含的甲基橙碱度引起水中的无机碳甲基橙碱度降低, 两者的值相等。公式 (4) 左侧表示的是析出碳酸钙的甲基橙碱度含量, 公式 (4) 右侧为水中无机碳甲基橙碱度的变化量, 两者相等。由公式 (4) 可以演算到公式 (5)

$$(\text{DIC}_{(t_0)} - \text{DIC}_{(t_1)}) \times 100 \times 1000 = (\text{Cmal}k_{(t_0)} - \text{Cmal}k_{(t_1)}) \quad \text{--- (4)}$$

▼

$$10^5 \times \text{DIC}_{(t_0)} - 10^5 \times \text{DIC}_{(t_1)} = \text{Cmal}k_{(t_0)} - \text{Cmal}k_{(t_1)}$$

▼

$$10^5 \times \text{CO}_2\text{w}(t_0) \times (1 + k'1/\text{H}^+_{(t_0)} + k'1k'2/(\text{H}^+_{(t_0)})^2) - 10^5 \times \text{CO}_2\text{w}(t_1) \times (1 + k'1/\text{H}^+_{(t_1)} + k'1k'2/(\text{H}^+_{(t_1)})^2) = \text{CO}_2(t_0) \times (50000 \times k'1/(\text{H}^+_{(t_0)} + 100000 \times k'1k'2/(\text{H}^+_{(t_0)})^2) - \text{CO}_2(t_1) \times (50000 \times k'1/(\text{H}^+_{(t_1)} + 100000 \times k'1k'2/(\text{H}^+_{(t_1)})^2)$$

▼

$$2 \times \text{CO}_2\text{w}(t_0) - 2 \times \text{CO}_2\text{w}(t_1) = \text{CO}_2\text{w}(t_1) \times k'1/\text{H}^+_{(t_1)} - \text{CO}_2\text{w}(t_0) \times k'1/\text{H}^+_{(t_0)} \quad \text{--- (5)}$$

S313: 根据公式 (6) 计算碳酸钙析出量。

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) (\text{mg/L}) = (\text{DIC}(t_0) - \text{DIC}(t_1)) \times 10^5 \quad \text{--- (6)}。$$

在第二实施例中, 所述目标无机盐为磷酸钙, 且待测水中除了含有正磷酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外, 未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 具体包括如下步骤:

S321: 已知 t_0 时的 $\text{Cmal}k(t_0)$, $\text{CO}_2\text{w}(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间

t_0 时的 $H^+(t_0)$ 和 $DIC(t_0)$;

S322: 已知 t_1 时的 $CO_{2w}(t_1)$ 和 $C_{alk}(t_1)$, 根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $DIC(t_1)$ 和 $H^+(t_1)$,

$$DIC(t_0) = DIC(t_1) = CO_{2w}(t_1) \times (1 + k'_1/H^+(t_1) + k'_1 k'_2/(H^+(t_1))^2) \text{---- (7)}$$

非碳酸盐析出不改变 DIC , 由公式 (7) 求得 $H^+(t_1)$ 。

S323: 已知 t_0 时的 $T_p(t_0)$, 根据公式 (9) 求得 $DIP(t_0)$, 根据公式 (10) - (12) 可以演算出公式 (13), 然后根据公式 (13) 计算 $P_{alk}(t_0)$, 根据公式 (8) 和 (13) 计算 $DIP(t_1)$ 和 $P_{alk}(t_1)$, 根据公式 (14) 计算磷酸钙析出量;

$$(DIP(t_0) - DIP(t_1)) / 2 \times 2 \times 50 \times 1000 = C_{alk}(t_0) + P_{alk}(t_0) - C_{alk}(t_1) - P_{alk}(t_1) \text{---- (8)}$$

$$DIP = T_p / 95 / 1000 \text{----- (9)}$$

$$P_{alk} = (P_{O_4}^{3-}) \times 2 \times 50000 + (HPO_4^{2-}) \times 1 \times 50000 \text{ -- (10)}$$

$$(P_{O_4}^{3-}) = DIP \times kp1 \times kp2 \times kp3 / ((H^+)^3 + (H^+)^2 \times kp1 + (H^+) \times kp1 \times kp2 + kp1 \times kp2 \times kp3) \text{---- (11)}$$

$$(HPO_4^{2-}) = (P_{O_4}^{3-}) \times (H^+) / kp3 \text{ -- (12)}$$

$$P_{alk} =$$

$$(DIP \times kp1 \times kp2 \times kp3 / ((H^+)^3 + (H^+)^2 \times kp1 + (H^+) \times kp1 \times kp2 + kp1 \times kp2 \times kp3))$$

$$\times 2 \times 50000 +$$

$$(DIP \times kp1 \times kp2 \times kp3 / ((H^+)^3 + (H^+)^2 \times kp1 + (H^+) \times kp1 \times kp2 + kp1 \times kp2 \times kp3))$$

$$\times (H^+) / kp3 \times 1 \times 50000 \text{ -- (13)}$$

$$\text{磷酸钙析出量 } Ca_3(P_{O_4})_2(s) = (DIP(t_0) - DIP(t_1)) / 2 \times 310 \times 1000 \text{ ---- (14)}$$

其中 P_{alk} 为无机磷甲基橙碱度 (mg/L 以碳酸钙计), DIP 为总溶解无机磷 (mol/L), T_p 为总溶解无机磷含量 (mg/L 以 $P_{O_4}^{3-}$ 计); $kp1$ 为磷酸的一级电离常数, $kp2$ 为磷酸的二级电离常数, $kp3$ 为磷酸的三级电离常数。

磷酸钙析出后水中总溶解无机磷 (DIP) 及由磷酸根贡献的甲基橙碱度 (非无机碳甲基橙碱度) 降低, 公式 (8) 左侧为由析出的磷酸钙表述的甲基橙碱度, 右侧为水中表现出的甲基橙碱度降低, 两者需相等。

$CO_{2w}(t_0) = PCO_2 t_0 \times Kh$ 和 $C_{alk}(t_0)$ 为已知值, 根据公式 (2) 可以计算出 $H^+(t_0)$, 继而根据公式 (1) 求得 $DIC(t_0)$ 。磷酸钙中不含碳酸盐, 从水中析出后不改变水中 DIC , 即 $DIC(t_1) = DIC(t_0)$ 因而, 可以根据公式 (7) 可以求得 $H^+(t_1)$, 继而根据公式 (2) 求得 $C_{alk}(t_1)$ 。至此, 公式 (8) 仅有 $DIP(t_1)$ 和 $P_{alk}(t_1)$ 未知, $DIP(t_1)$ 和 $P_{alk}(t_1)$ 又需满足公式 (13), 因此可以有公式 (8) 和公式 (13) 解得 $DIP(t_1)$ 和 $P_{alk}(t_1)$, 一种求解法为 $DIP(t_1)$ 试差法, 通过设定不同得 $DIP(t_1)$ 值, 计算出满

足公式 (8) 和公式 (13) 成立的 $DIP(t_1)$ 和 $Pmalk(t_1)$, 继而再根据公式 (14) 求得磷酸钙的析出量。

在第三实施例中, 所述目标无机盐为硅酸镁, 且待测水中除了含有硅酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外, 未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 具体包括如下步骤:

S331: 已知 t_0 时的 $Cmalk(t_0)$, $CO_2w(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $H^+(t_0)$ 和 $DIC(t_0)$;

S332: 已知 t_1 时的 $CO_2w(t_1)$ 和 $Cmalk(t_1)$, 根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $DIC(t_1)$ 和 $H^+(t_1)$;

$$DIC(t_0)=DIC(t_1)=CO_2w(t_1) \times (1+k'1/H^+(t_1)+k'1k'2/(H^+(t_1)^2) \text{---- (7)}$$

S333: 已知 t_0 时的 $Tsi(t_0)$, 根据公式 (16) 求得 $DISi(t_0)$, 根据公式 (17) 和 (18) 计算 $Simalk(t_0)$, 根据公式 (15) - (18), 计算得 $DISi(t_1)$, 根据公式 (19) 硅酸镁析出量;

$$(DISi(t_0)-DISi(t_1)) \times 2 \times 50 \times 1000 = Cmalk(t_0)+Simalk(t_0)-Cmalk(t_1)-Simalk(t_1) \text{-- (15)}$$

$$DISi = Tsi/60/1000 \text{-- (16)}$$

$$Simalk=50000 \times (Si(OH)_3O^-) \text{-- (17)}$$

$$(Si(OH)_3O^-) = DISi / (1+H^+/Ksi) \text{-- (18)}$$

$$\text{硅酸镁析出量 } MgSiO_3(s) \text{ (mg/L)} = (DISi(t_0)-DISi(t_1)) \times 2 \times 50 \times 1000 \text{-- (19)}$$

其中 $DISi$ 为总溶解无机硅(mol/L), Tsi 为总溶解硅含量, mg/L 以 SiO_2 计, $Simalk$ 为无机硅甲基橙碱度 (mg/L 以碳酸钙计), Ksi 为硅酸的离解常数。

硅酸镁析出后水中碱度降低, 公式(15)左侧为由析出的硅酸镁表述的甲基橙碱度, 右侧为水中表现出的碱度降低, 两者需相等。

$Cmalk(t_0)$ 和 $CO_2w(t_0)=PCO_2(t_0)*Kh$ 为已知值, 根据公式(2)可以计算出 $H^+(t_0)$, 继而根据公式 (1) 求得 $DIC(t_0)$ 。硅酸镁从水中析出, 降低了水的甲基橙碱度并引起 pH 降低。由于非碳酸盐碱度中不含有无机碳, 因此, 水的 DIC 保持不变。根据公式 (7) 可以求得 $H^+(t_1)$, 继而求得 $Cmalk(t_1)$ 。由硅酸镁分子式可知, 1mol/L 的硅酸镁析出, 在降低 1mol/L 总溶解硅的同时, 将降低 $2 \times 50 \times 1000$ mg/L 以碳酸钙计的碱度, 即 $(DISi(t_0)-DISi(t_1)) \times 2 \times 50 \times 1000 = Talk(t_0)-Talk(t_1)$ 。已知 t_0 时的总溶解无机硅浓度 $Tsi(t_0)$, 并已知 t_0 时的 $H^+(t_0)$, 根据硅酸的离解常数可以计算出 t_0 时的硅所贡献的碱度 $Simalk(t_0)$, 当设定一个 $DISi(t_1)$ 值后, $Simalk(t_1)$ 就可由 $H^+(t_1)$ 及硅酸的离解常数求得。因此, 可以对 $DISi(t_1)$ 进行试差计算, 找到满足等式(15)成立的 $DISi(t_1)$, 继而根据公式 (19) 求得硅酸镁的析出量。

在第四实施例中，所述目标无机盐为胶体硅，且待测水中除了含有硅酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外，未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子，具体包括如下步骤：

S341：已知 t_0 时的 $C_{\text{malk}}(t_0)$, $CO_2w(t_0)$ ，根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $H^+(t_0)$ 和 $DIC(t_0)$ ；

S342：已知 t_1 时的 $CO_2w(t_1)$ 和 $C_{\text{malk}}(t_1)$ ，根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $DIC(t_1)$ 和 $H^+(t_1)$ ，根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $C_{\text{malk}}(t_1)$ ；

$$DIC(t_0)=DIC(t_1)=CO_2w(t_1) \times (1+k'1/H^+(t_1)+k'1k'2/(H^+(t_1)^2) \text{---- (7)}$$

S343：已知 t_0 时的 $T_{\text{si}}(t_0)$ ，根据公式 (16) 求得 $DISi(t_0)$ ，根据公式 (17) 和 (18) 计算 $Simalk(t_0)$ ，根据公式 (16) - (18) 和 (20)，计算得到 $DISi(t_1)$ ，根据公式 (21) 计算胶体硅析出量；

$$(DISi(t_0)-DISi(t_1)) \times 1 \times 50 \times 1000 = -(C_{\text{malk}}(t_0)+Simalk(t_0)) + (C_{\text{malk}}(t_1)+Simalk(t_1)) \text{---- (20)}$$

$$DISi = T_{\text{si}}/60/1000 \text{---- (16)}$$

$$Simalk=50000 \times (Si(OH)_3O^-) = 50000 \times DISi / (1+H^+/K_{\text{si}}) \text{---- (17)}$$

$$(Si(OH)_3O^-) = DISi / (1+H^+/K_{\text{si}}) \text{---- (18)}$$

$$\text{胶体硅析出量 } SiO_2(s) \text{ (mg/L)} = (DISi(t_0)-DISi(t_1)) \times 1 \times 60 \times 1000 \text{---- (21)}。$$

$C_{\text{malk}}(t_0)$ 和 $CO_2w(t_0)=PCO_2(t_0)*K_h$ 为已知值，根据公式 (2) 可以计算出 $H^+(t_0)$ ，继而根据公式 (1) 求得 $DIC(t_0)$ ，由于胶体硅中不含无机碳，因此，水的 DIC 保持不变。根据公式 (7) 可以求得 $H^+(t_1)$ ，继而求得 $C_{\text{malk}}(t_1)$ 。

胶体硅是正硅酸的自聚合，每一个正硅酸聚合后，水中产生一个氢氧根，水中碱度升高。公式 (20) 左侧为由析出的胶体硅在降低总溶解无机硅 ($DISi, \text{mol/L}$) 的同时，升高了水的碱度的定量表述，右侧为水中表现出的碱度升高，两者需相等。

已知 t_0 时的总溶解无机硅浓度 T_{si} ，由公式 16 可求得 $DISi(t_0)$ ，继而根据已知的 t_0 时的 $H^+(t_0)$ 结合硅酸的离解常数计算出 t_0 时的硅所贡献的碱度 $Simalk(t_0)$ ，由此，公式 (20) 中，尚存 $DISi(t_1)$ 和 $Simalk(t_1)$ 未知， $DISi(t_1)$ 和 $Simalk(t_1)$ 又满足公式 (17)， $H^+(t_1)$ 为已知值，因此，根据公式 (20) 和公式 (17) 可以求解出 $DISi(t_1)$ 和 $Simalk(t_1)$ 。一种求解方法为 $DISi(t_1)$ 试差法，找到满足公式 (20) 和 (17) 成立的 $DISi(t_1)$ ，继而根据公式 (21) 求得胶体硅析出量。

S4：根据步骤 S3 获取的析出量获取目标无机盐的析出速度。

析出量除以析出量产生的时间 (t_1-t_0)，即得到在测试时间段内的平均析出速度。

本实施例还提供一种电子设备，包括：处理器；存储器，以及存储在所述存储

器中并可在所述处理器上运行的计算机程序，当所述处理器执行所述计算机程序时，实现上述的目标无机盐的析出速度的检测方法。

本实施例还提供一种计算机可读存储介质，所述存储介质存储有计算机程序，当所述计算机程序被处理器执行时，实现上述的目标无机盐的析出速度的检测方法。

实施例 1

本实施例由气相二氧化碳浓度 PCO_2 检测结果根据本发明开发的一种计算机软件计算碳酸钙析出速度。

前期水质分析和结垢倾向判断已知，待试验的水存在碳酸钙析出倾向，且待测水中未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子。已知该水的 C_{alk} 为 320mg/L，TDS 为 1118mg/L。在试验装置中加入 470ml 试验水，设定测试水温为 25° C，开启试验装置，连续检测并记录 PCO_2 。一小时后，试验结束。由试验记录的 PCO_2 知，试验的第 30 分钟时 $PCO_2=994ppmv$ ，第 60 分钟时的 $PCO_2=1099ppmv$ 。表 2 列出了根据本发明开发的一种计算机软件计算碳酸钙析出量的具体步骤。由表 2 计算得到的析出量，除以析出量产生的时间，即得到在测试时间段内的平均析出速率为 1.8/0.5=3.6 mg/L/hour。

表 2 碳酸钙析出量计算过程

测试水温(T), °C	25	
试验水的体积(Vw),ml	470	
总溶解固体(TDS), mg/L	1118	
	相关常数取值公式	计算的值
K'w,设定温度和离子强度下,水的离解常数	$10^{(6.0486-4471.33/(T+273.15)-0.017053*(T+273.15)-2*\log fm)}$	1.28E-14
k1',设定温度和离子强度下,碳酸的一级离解常数	$10^{(14.8435-3404.71/(T+273.15)-0.032786*(T+273.15)-2*\log fm)}$	6.16E-07
k2',设定温度和离子强度下,碳酸的二级离解常数	$10^{(6.498-2909.39/(T+273.15)-0.02379*(T+273.15)-\log fd)}$	8.49E-11
ks',设定温度和离子强度下,碳酸钙溶度积常数	$10^{(13.87-3059/(T+273.15)-0.04035*(T+273.15)-2*\log fd)}$	1.39E-08
log Kh	$=108.3865+0.01985076*(T+273.15)-6919.53/(T+273.15)-40.45154*LOG(T+273.15)+669365/(T+273.15)^2$	-1.47E+00

Kh CO ₂ , 设定温度下, 二氧化碳的亨利常数, (mol/L) /ppmv	=10 ^{logKh} *10 ⁻⁶		3.405E-08	
logfm,一级活度常数 fm 的对数	A×((I ^{0.5} /(1+I ^{0.5})-0.2*I))		-0.07050468	
logfd,二级活度常数 fd 的对数	4*logfm		-0.282018719	
A	1.825*10 ⁶ *(E*(T+273.15)) ^{-1.5}		0.512217497	
E,水的介质常数	60954/(T+389.15)-68.937		78.24155849	
I,离子强度	2.5*10 ⁻⁵ *TDS		0.02795	
输入输出及计算逻辑解释				
垢的类型	类型 1, 沉淀物以碳酸钙计		输入值及计算结果	
水垢析出后水中离子的变化规律	(DIC _{t0} -DIC _{t1})×100000=Cmalk _{t0} -Cmalk _{t1}			
	时间, t ₀	时间, t ₁	时间, t ₀	时间, t ₁
气相二氧化碳浓度 (PCO ₂), ppmv	检测到的值, 输入至"输入及计算结果"中		994	1099
水中二氧化碳浓度 CO ₂ w, mol/L	由 PCO ₂ ×Kh 计算得到		3.38E-05	3.74E-05
无机碳碱度 (Cmalk), mg/L 以 CaCO ₃ 计	t ₀ 时的无机碳碱度, 需输入	根据公式 (5) 计算 t ₁ 时的 H ⁺ (t ₁), 可以采用 pH 试差法, 根据公式 (2) 求得 Cmalk(t ₁), 根据公式 (4) 计算 t ₁ 时的 DIC(t ₁), 根据公式 (3) 计算 t ₁ 时的 pH(t ₁),	320.0	318.2
总溶解无机碳 (DIC) , mol/L	由公式(2)和 (3) , 可以求得 t ₀ 时的 pH。一种求解方式为 pH 试差法, 即设定不同的 pH,最终求得 Cmalk(t ₀)等于给定值的 pH。求得 pH 后, 通过公式 (2) 即可求得 DIC _{t0}		6.28E-03	6.26E-03
pH			8.47	8.42
t0, t1 间需维持相等的量	DIC(t ₀)*10 ⁵ -Cmalk(t ₀)	10 ⁵ ×CO ₂ wt ₁ ×(1+k' ₁ /(H ⁺ _{t1})+k' ₁ k' ₂ /(H ⁺ _{t1}) ²)-CO ₂ w _{t1} ×(50000*k' ₁ /H ⁺ _{t1} +100000×k' ₁ k' ₂ /(H ⁺ _{t1}) ²)	3.08E+02	3.08E+02
计算得到的以碳酸钙计的析出量, CaCO ₃ (s), mg/L			1.8	

以下进一步阐述在实验室检测目标无机盐结晶反应特性 (过程 1) 中本发明的具体应用。

实施例 2

本实施例为碳酸钙结晶析出试验。

实验室中，为对目标无机盐从水中析出的结晶反应特性进行评定，一种现有方法是静态阻垢法，采用配制两种储备液，当两种储备液混合并在一定的测试环境下，将产生目标无机盐的结晶析出。通过分析试验前后的目标离子的浓度，定量地评定目标无机盐的析出特性。本试验，在用本发明的二氧化碳浓度检测装置和计算方法得到碳酸钙析出速率的同时，对试验前后的水进行总甲基橙碱度分析，得到一组类似传统静态阻垢试验的数据进而由此数据计算碳酸钙析出量和沉积速率并对两组数据进行比较。

1. 试验准备

1) 0.5mg(有效)ATMP/ml 储备液的制备

称取 0.25 克 50%ATMP（一种常用阻垢剂，氨基三亚甲基叉膦酸，购自淘宝，优索样品 晓霖店）放入 200 ml 烧杯中，放入约 100ml 去离子水后混匀，用 0.1N NaOH 调 pH 至 7.0 ± 0.1 ，再用去离子水定容到 250ml。

2) 储备液 A 和 B 的制备

储备液 A: 称取 1.813 克 NaHCO_3 （分析纯，国药）到 200ml 烧杯，用约 100 毫升去离子水溶解后转入 2 升容量瓶，称取 0.127 克 Na_2CO_3 （分析纯，国药）到 200ml 烧杯，用 100 毫升去离子水溶解后转入 2 升容量瓶，再用去离子水洗涤 200ml 烧杯 2-3 次，洗涤液转入 2 升容量瓶。重复配制储备液 A 一次，将两次配制的储备液 A 混合后放入 5 升玻璃瓶，并盖紧瓶盖备用。

储备液 B: 称取 1.763 克 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （分析纯，福晨（天津）化学试剂有限公司），到 200ml 烧杯中，用约 100 毫升去离子水溶解后转入 2 升容量瓶，再用去离子水洗涤 200ml 烧杯 2-3 次，洗涤液转入 2 升容量瓶，用去离子水定容 2 升容量瓶。重复配制储备液 B，将两次配制的储备液 B 混合后放入 5 升玻璃瓶，并盖紧瓶盖备用。

3) 初始甲基橙碱度的滴定：用容量瓶取 250ml 储备液 A，用另一容量瓶取去离子水 250ml，混合两个液体并保存在 500ml 的具盖玻璃瓶中。用 0.45 微米过滤膜（水系 MCE 25mm，得滤科技）过滤试样，用 50ml 移液管取样转入 200ml 锥形瓶，滴入 3-5 滴 0.1% 甲基橙指示剂后用 0.05N HCl 标准溶液（淘宝，实验室标准试剂商行）滴定。每个样品重复 3 次，取平均，并计算标准偏差。

2. 碳酸钙结晶析出试验

用 250ml 容量瓶取储备液 A 250ml 放入到 1000ml 烧杯，根据试验设计，加入不同量的 ATMP 储备液，用另一个 250ml 容量瓶取储备液 B 250ml，放入已存放有储备液 A 的 1000ml 烧杯后用玻璃棒搅拌均匀。两种储备液等量混合后的计算的水质见表

3, 根据相关计算软件, 可以得知, 该试液的方解石过饱和指数在 25° C 为 1.68。取试液 470 克置于测试装置中, 设定试验恒温温度 25° C, 试验时间 1 小时。期间连续记录 PCO₂ 并在试验结束后绘制随时间变化的曲线。1 小时后的试液用 0.45 微米过滤膜过滤, 用 50ml 移液管取样转入 200ml 锥形瓶, 滴入 3-4 滴甲基橙指示剂后, 用 0.05N HCl 滴定。重复 3 次, 取平均, 并计算标准偏差。

表 3. 碳酸钙析出试验的水质

Na ⁺ , mg/L	138
Ca ²⁺ , mg/L as CaCO ₃	300
Cmalk, mg/L as CaCO ₃	300
Cl ⁻ , mg/L	212
pH, 室温	8.63
由 aqion* 计算的方解石 (化学成分为碳酸钙) 的 25° C 时的过饱和指数 SI	1.68

*aqion 是一种免费的水质计算软件, 能根据水质判断 261 种矿物的溶解和沉积倾向。下载网址: https://www.aqion.de/direct/8.1.2_EN

3. 试验结果

表 4 为试验安排及试验结果统计。图 4a 和图 4b 为 PCO₂ 随时间变化的统计图。

由前期试验装置的恒温特性测定可知, 试验开始的约 20-25 分钟后, 水温才能恒定在 25±0.5° C。因此, 对试验时间 30 分钟到 60 分钟的数据线性回归求斜率和截距, 见图 5, 并由该斜率和截距计算 0 分钟和 60 分钟的 PCO₂, 继而以该数值计算碳酸钙析出量和沉积速率。最终计算的结果共同列在表 4 中。

表 4. 碳酸钙结晶析出试验安排及结果

试验编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
试验简称	25 ppb	空 白	100 ppb	50 ppb	75 pp b	300 0 ppb	75 ppb 重复	100 bbp 重复	25 ppb 重复
ATMP 添加量, μg/L 以活性物计	25	0	100	50	75	300 0	75	100	25
500 ml 试验液需添加的 0.5mg(活性)ATMP/ml 的体积, μl	25	0	100	50	75	300 0	75	100	25
初始无机碳碱度, mg/L as CaCO ₃	理论配 制浓度	300							
	测定 1	322.2							
	测定 2	320.8							
	测定 3	318.5							
	平均	320.5							

	标准偏差	1.9								
初始 Ca^{2+} (按理论配制值计), mg/L 以 CaCO_3 计		300								
电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$ (室温)	测定值	1199	1245	1228	1251	未测	1223	1258	1258	1254
	平均	1240								
	标准偏差	21								
总溶解固体*, mg/L		868								
试验前 pH	实测@温度 $^{\circ}\text{C}$	8.67@17.3	8.60@15.8	8.62@15.8	8.62@18.2	未测	8.52@16.2	8.67@16.9	8.66@17.2	8.70@16.7
	平均	8.63								
	标准偏差	0.06								
由 aqion* 计算的方解石 (化学成分碳酸钙) 的 25°C 时的过饱和指数 SI		1.68								
试验温度, $^{\circ}\text{C}$		25								
试验后测定的碱度, mg/L 以 CaCO_3 计	测定 1	312.8	290.2	320.7	315.7	319.8	318.3	320.1	321.3	NA
	测定 2	310.3	300.2	322.4	314.7	323.9	320.3	322.8	319.8	NA
	测定 3	316.2	295.2	321.4	312.7	317.3	325.3	318.5	318.3	NA
	平均	313.1	295.2	321.5	314.4	320.3	321.3	320.5	319.8	NA
	STDEV	3.0	5.0	0.9	1.5	3.3	3.6	2.2	1.5	NA
由碱度计算的碳酸钙析出量, mg/L 以 CaCO_3 计		7.4	25.3	-1.0	6.1	0.2	-0.8	0.0	0.7	NA
气相二氧化碳后 0.5 小时的斜率, ppmv/hour		7.23	25.12	0.05	5.63	1.31	0.26	1.75	0.55	9.09
气相二氧化碳后 0.5 小时的截距, ppmv		936.73	697.95	942.05	1036.5	1031.68	996.32	994.11	1001.58	907.68
$\text{PCO}_2(0)^*$, ppmv		937	698	942	1037	1032	996	994	1002	908
$\text{PCO}_2(60)^*$, ppmv		1371	2205	945	1374	1110	1012	1099	1035	1453
$\text{PCO}_2(60) - \text{PCO}_2(0)$, ppmv		434	1507	3	338	79	16	105	33	545
由 PCO_2 计算的碳酸钙沉积速度, mg/L CaCO_3 /hour		6.6	19.6	0.1	4.8	1.3	0.3	1.8	0.6	8.5

*总溶解固体(mg/L)以 0.7*电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)计

图 5 列出了根据本发明和由传统的碱度滴定法计算得到的碳酸钙沉积速率的对比示意图。

由本试验可见,

1) 以 CaCO_3 计, 碱度滴定的绝对误差在 $5\text{mg}/\text{L}$ 左右, 即, 碱度法计算的碳酸钙沉积速率的分辨率小于 $5\text{mg}/\text{L}/\text{hour}$ 。

2) 由 25bbp, 75bbp, 100ppb 本发明方法的两次重复数据可见, 本发明方法的分辨率在 $2\text{mg}/\text{L}/\text{hour}$ 左右。

3) 0 ppb ATMP 添加量下, 两方法测得的结果偏差较大, 约有 $5\text{mg}/\text{L}/\text{hour}$ 左右。可能因为由于未添加阻垢剂的试样在 1 小时后还保持较高的沉积速率, 取样过滤需要时间约 15 分钟, 每次碱度测定需要约 5 分钟, 因此, 碱度法测得的数据实际上约是 1.5 小时的, $25/1.5=17\text{mg}/\text{L}/\text{hour}$, 与本发明法测得的接近。

4) 本发明不需高强度的碱度滴定, 工作量小, 检测数据连续, 无需人工干预, 可靠性高。

实施例 3

以下进一步阐述本发明在过程 2 (现场应用中检测无机盐的结晶反应特性) 中具体应用实例。

某个循环冷却水, 以市政自来水为补充水, 采用无磷循环水缓蚀阻垢处理。现场实际应用中发现一些高温换热器的结垢控制不佳, 拟调整阻垢缓蚀剂的处理方案。现场水的水质分析结果见表 5。由水质及补水来源等判断, 该循环水的主要结垢无机盐为碳酸钙。

取来现场循环水, 用本发明的方法测定了现场水及补加阻垢剂的现场水在 25°C , 55°C , 75°C 时, 按本发明方法, 用对析出无机盐类型 1 碳酸钙的析出速率计算方法计算。表 5 为试验安排及结果。图 6a 为现场水及补加阻垢剂后的现场水在不同测试温度下的 PCO_2 记录。图 6b 为 25°C 测定的后 0.5 小时的 PCO_2 线性回归, 图 6c 为 55°C 和 75°C 的后 0.5 小时的 PCO_2 线性回归。图 7 为现场水按类型 1 碳酸钙析出速率计算的结果统计。由图 7 可见, 25°C 及 55°C 下, 现场水的以碳酸钙计的析出速率小于 $0.9\text{mg}/\text{L}/\text{hour}$ 。但是, 当温度升高到 75°C 时现场不补加额外阻垢剂的水的以碳酸钙计的析出速率将迅速升高到 $6.7\text{mg}/\text{L}/\text{hour}$, 补加了阻垢剂的仍能维持在约和 55°C 不加阻垢剂的相当, 为 $0.6\text{mg}/\text{L}/\text{hour}$ 。说明, 对于高温换热器, 目前现场的化学处理方案需要调整, 一种方法是提高阻垢剂浓度, 考虑到药剂

成本，亦可以采用其他方法。例如降低 pH。现场在调节处理方案后，可再次取水用本发明的方法测定无机盐的析出速度，直到找到最佳的无机盐析出控制的方案。

表 5 现场水试验安排及结果

试验编号	1#	2#	3#
简称	无额外添加 25°C 和 55° C	无额外添加 25°C 和 75°C	加 12 ppmPBTC 和 24 ppm AA/AMPS 25°C 和 75°C
试验时间	60 分钟+60 分钟		
初始 C _{alk} , mg/L as CaCO ₃	280		
Ca ²⁺ , mg/L as CaCO ₃	490		
总溶解固体*, mg/L	1427		
电导率, μs/cm (室温)	2039		
试验 pH 实测@室温	8.68@24°C		
SI of CaCO ₃ @25 C by aqion	1.82		
补加 PBTC, mg/L	0	0	12
补加 AA/AMPS, mg/L	0	0	24
试验温度, °C	25		
PCO ₂ 后半小时的斜率, ppmv/hour	0.0548	0.0339	-0.1157
PCO ₂ 后半小时的截距, ppmv	646	659	882
PCO ₂ (0), ppmv	646	659	882
PCO ₂ (60), ppmv	649	661	875
PCO ₂ (60)-PCO ₂ (0), ppmv	3	2	-7
碳酸钙析出速度, mg/L CaCO ₃ /hour	0.1	0.1	-0.1
试验温度, °C	55	75	
PCO ₂ 后半小时的斜率, ppmv/hour	0.8705	42.389	3.4972
PCO ₂ 后半小时的截距, ppmv	2222	3567	7146
PCO ₂ (60), ppmv	2274	6111	7356
PCO ₂ (120), ppmv	2378	8654	7566
PCO ₂ (60)-PCO ₂ (120), ppmv	104	2543	210
碳酸钙析出速度, mg/L CaCO ₃ /hour	0.9	6.7	0.6

*总溶解固体以电导率*0.70 计

由上述试验可知，为测试上述数据，本发明，仅用了 6 个小时，而且计算过程全部程序化，人工输入的仅为水的初始 C_{alk}（或 pH，或 DIC），TDS(可以电导换算)。无需频繁，复杂的碱度或钙离子分析。

虽然本发明已以较佳实施例揭示如上，然其并非用以限定本发明，任何本领

域技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，当可作些许的修改和完善，因此本发明的保护范围当以权利要求书所界定的为准。

权 利 要 求 书

1、一种水中无机盐析出速度的检测方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1：获取待测水中析出无机盐的种类，待测水中无机碳甲基橙碱度（Cma1k）、pH 值、总溶解无机碳（DIC）三者之一，总溶解固体含量（TDS），目标无机盐贡献非无机碳甲基橙碱度的元素及其初始含量；

S2：连续检测待测水中二氧化碳浓度（CO_{2w}）或与其平衡的气相二氧化碳浓度（PCO₂）随时间的变化值；

S3：根据步骤 S1 和步骤 S2 获取的数据获得目标无机盐的析出量；

S4：根据步骤 S3 获取的析出量及 S2 中的时间获得目标无机盐的析出速度。

2、根据权利要求 1 所述的检测方法，其特征在于，所述步骤 S1 中根据如下公式计算水中无机碳甲基橙碱度（Cma1k）、pH 值、总溶解无机碳（DIC）三者中的其它两者，

$$DIC=CO_{2w} \times (1+k'_1/(H^+)+k'_1 \times k'_2/(H^+)^2), \quad \text{---- (1)}$$

$$Cma1k = 50000 \times CO_{2w} \times (k'_1/(H^+)+2k'_1 \times k'_2/(H^+)^2), \quad \text{---- (2)}$$

$$pH = -\log(H^+) \quad \text{---- (3)}$$

式中 DIC 为水中总溶解无机碳浓度（mol/L），CO_{2w} 为待测水中的二氧化碳浓度（mol/L），Cma1k 为水中无机碳甲基橙碱度（mg/L，以碳酸钙计），H⁺为待测水中的氢离子浓度（mol/L），k'₁ 为碳酸的第一级离解常数，k'₂ 为碳酸的第二级离解常数。

3、根据权利要求 2 所述的检测方法，其特征在于，所述目标无机盐为碳酸钙，且待测水中未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子，所述步骤 S3 包括如下步骤：

S311：已知 t₀ 时的 Cma1k(t₀)，CO_{2w}(t₀)，根据公式（2）和（1）计算起始时间 t₀ 时的 H⁺(t₀) 和 DIC(t₀)；

S312：已知 t₁ 时的 CO_{2w}(t₁)，根据公式（5）计算 t₁ 时的 H⁺(t₁)，根据公式（2）计算 t₁ 时的 Cma1k(t₁)，根据公式（4）计算 t₁ 时的 DIC(t₁)，

$$(DIC(t_0)-DIC(t_1)) \times 100 \times 1000 = (Cma1k(t_0)-Cma1k(t_1)) \quad \text{-- (4)}$$

$$2 \times CO_{2w}(t_0) - 2 \times CO_{2w}(t_1) = CO_{2w}(t_1) \times k'_1 / H^+(t_1) - CO_{2w}(t_0) \times k'_1 / H^+(t_0) \quad \text{-- (5)}$$

S313：根据公式（6）计算碳酸钙析出量

$$CaCO_3(s) \text{ (mg/L)} = (DIC(t_0)-DIC(t_1)) \times 10^5 \quad \text{-- (6)}。$$

4、根据权利要求 2 所述的检测方法，其特征在于，所述析出无机盐为磷酸钙，

且待测水中除了含有正磷酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外，未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子，所述步骤 S3 包括如下步骤：

S321：已知 t_0 时的 $C_{\text{malk}}(t_0)$, $\text{CO}_2\text{w}(t_0)$ ，根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$ ；

S322：已知 t_1 时的 $\text{CO}_2\text{w}(t_1)$ ，根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $\text{DIC}(t_1)$ 和 $\text{H}^+(t_1)$ ，根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $C_{\text{malk}}(t_1)$ ；

$$\text{DIC}(t_0) = \text{DIC}(t_1) = \text{CO}_2\text{w}(t_1) \times (1 + k'_1 / \text{H}^+(t_1) + k'_1 k'_2 / (\text{H}^+(t_1))^2) \quad (7)$$

S323：已知 t_0 时的 $\text{Tp}(t_0)$ ，根据公式 (9) 求得 $\text{DIP}(t_0)$ ，根据公式 (10) - (12) 计算 $\text{Pmalk}(t_0)$ ，根据公式 (8) - (12) 计算 $\text{DIP}(t_1)$ ，根据公式 (14) 计算磷酸钙析出量；

$$(\text{DIP}(t_0) - \text{DIP}(t_1)) / 2 \times 2 \times 50 \times 1000 = C_{\text{malk}}(t_0) + \text{Pmalk}(t_0) - C_{\text{malk}}(t_1) - \text{Pmalk}(t_1) \quad (8)$$

$$\text{DIP} = \text{Tp} / 95 / 1000 \quad (9)$$

$$\text{Pmalk} = (\text{PO}_4^{3-}) \times 2 \times 50000 + (\text{HPO}_4^{2-}) \times 1 \times 50000 \quad (10)$$

$$(\text{PO}_4^{3-}) = \text{Tp} / 95 / 1000 \times k_{p1} \times k_{p2} \times k_{p3} / ((\text{H}^+)^3 + (\text{H}^+)^2 \times k_{p1} + (\text{H}^+) \times k_{p1} \times k_{p2} + k_{p1} \times k_{p2} \times k_{p3}) \quad (11)$$

$$(\text{HPO}_4^{2-}) = (\text{PO}_4^{3-}) \times (\text{H}^+) / k_{p3} \quad (12)$$

$$\text{磷酸钙析出量 } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) (\text{mg/L}) = (\text{DIP}(t_0) - \text{DIP}(t_1)) / 2 \times 310 \times 1000 \quad (14)$$

其中 Pmalk 为无机磷甲基橙碱度 (mg/L 以碳酸钙计)， DIP 为总溶解无机磷浓度 (mol/L)， Tp 为总溶解无机磷浓度 (mg/L，以 PO_4^{3-} 计)； k_{p1} 为磷酸的一级电离常数， k_{p2} 为磷酸的二级电离常数， k_{p3} 为磷酸的三级电离常数。

5、根据权利要求 2 所述的检测方法，其特征在于，所述目标无机盐为硅酸镁，且待测水中除了含有硅酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外，未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子，所述步骤 S3 包括如下步骤：

S331：已知 t_0 时的 $C_{\text{malk}}(t_0)$, $\text{CO}_2(t_0)$ ，根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $\text{H}^+(t_0)$ 和 $\text{DIC}(t_0)$ ；

S332：已知 t_1 时的 $\text{CO}_2(t_1)$ ，根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $\text{DIC}(t_1)$ 和 $\text{H}^+(t_1)$ ，根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $C_{\text{malk}}(t_1)$ ，

$$\text{DIC}(t_0) = \text{DIC}(t_1) = \text{CO}_2(t_1) \times (1 + k'_1 / \text{H}^+(t_1) + k'_1 k'_2 / (\text{H}^+(t_1))^2) \quad (7)$$

S333：已知 t_0 时的 $\text{Tsi}(t_0)$ ，根据公式 (16) 求得 $\text{DISi}(t_0)$ ，根据公式 (17) 和 (18) 计算 $\text{Simalk}(t_0)$ ，根据公式 (15) - (18)，计算得 $\text{DISi}(t_1)$ ，根据公式

(19) 硅酸镁析出量;

$$(DISi(t_0) - DISi(t_1)) \times 2 \times 50 \times 1000 = C_{malk}(t_0) + S_{malk}(t_0) - C_{malk}(t_1) - S_{malk}(t_1) \quad (15)$$

$$DISi = T_{si}/60/1000 \quad (16)$$

$$S_{malk} = 50000 \times (Si(OH)_3O^-) \quad (17)$$

$$(Si(OH)_3O^-) = DISi / (1 + H^+ / K_{si}) \quad (18)$$

$$\text{硅酸镁析出量 } MgSiO_3(s) \text{ (mg/L)} = (DISi(t_0) - DISi(t_1)) \times 2 \times 50 \times 1000 \quad (19)$$

其中 $DISi$ 为总溶解无机硅含量 (mol/L), T_{si} 为总溶解无机硅含量 (mg/L, 以 SiO_2 计), S_{malk} 为无机硅甲基橙碱度 (mg/L, 以碳酸钙计), K_{si} 为硅酸的离解常数。

6、根据权利要求2所述的检测方法, 其特征在于, 所述目标无机盐为胶体硅, 且待测水中除了含有硅酸盐贡献的非无机碳甲基橙碱度外, 未有其他贡献非无机碳甲基橙碱度的离子, 所述步骤 S3 包括如下步骤:

S341: 已知 t_0 时的 $C_{malk}(t_0)$, $CO_2w(t_0)$, 根据公式 (2) 和 (1) 计算起始时间 t_0 时的 $H^+(t_0)$ 和 $DIC(t_0)$;

S342: 已知 t_1 时的 $CO_2(t_1)$ 和 $C_{malk}(t_1)$, 根据公式 (7) 计算 t_1 时的 $DIC(t_1)$ 和 $H^+(t_1)$, 根据公式 (2) 计算 t_1 时的 $C_{malk}(t_1)$;

$$DIC(t_0) = DIC(t_1) = CO_2(t_1) \times (1 + k'_1 / H^+(t_1) + k'_1 k'_2 / (H^+(t_1))^2) \quad (7)$$

S343: 已知 t_0 时的 $T_{si}(t_0)$, 根据公式 (16) 求得 $DISi(t_0)$, 根据公式 (17) 和 (18) 计算 $S_{malk}(t_0)$, 根据公式 (16) - (18) 和 (20), 计算得到 $DISi(t_1)$, 根据公式 (21) 计算胶体硅析出量;

$$(DISi(t_0) - DISi(t_1)) \times 1 \times 50 \times 1000 = -(C_{malk}(t_0) + S_{malk}(t_0)) + (C_{malk}(t_1) - S_{malk}(t_1)) \quad (20)$$

$$DISi = T_{si}/60/1000 \quad (16)$$

$$S_{malk} = 50000 \times (Si(OH)_3O^-) \quad (17)$$

$$(Si(OH)_3O^-) = DISi / (1 + H^+ / K_{si}) \quad (18)$$

$$\text{胶体硅析出量 } SiO_2(s) \text{ (mg/L)} = (DISi(t_0) - DISi(t_1)) \times 1 \times 60 \times 1000 \quad (21)$$

7、根据权利要求1所述的检测方法, 其特征在于, 所述步骤 S2 包括: 在密闭检测器中检测二氧化碳气体浓度 PCO_2 , 所述密闭检测器的回路中设置有气体循环泵及气相二氧化碳检测器, 检测期间, 连续记录二氧化碳气体浓度 PCO_2 ; 再将二氧化

碳气体浓度 PCO_2 根据亨利定律换算成水中的二氧化碳浓度 CO_{2w} 。

8、一种电子设备，其特征在于，包括：处理器；存储器，以及存储在所述存储器中并可在所述处理器上运行的计算机程序，当所述处理器执行所述计算机程序时，实现权利要求 1-7 任一项所述的水中无机盐析出速度的检测方法。

9、一种计算机可读存储介质，其特征在于，所述存储介质存储有计算机程序，当所述计算机程序被处理器执行时，实现权利要求 1-7 任一项所述的水中无机盐析出速度的检测方法。

10、一种水中无机盐析出速度的检测系统，其特征在于，包括检测二氧化碳浓度的密闭检测器和权利要求 8 所述的电子设备，所述电子设备还包括输入输出模块，所述密闭检测器的输出端和所述电子设备的输入输出模块信号连接。

11、根据权利要求 10 所述检测系统，其特征在于，所述密闭检测器包括测试容器、二氧化碳检测器、第一恒温加热单元和气体循环泵，所述测试容器内放置待测水，所述二氧化碳检测器的入口与所述测试容器连通，所述二氧化碳检测器的出口通过所述气体循环泵与所述测试容器连通，形成供二氧化碳循环流通的管道回路，所述第一恒温加热单元设置在所述测试容器上，控制测试水温度在恒温状态。